

531703

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

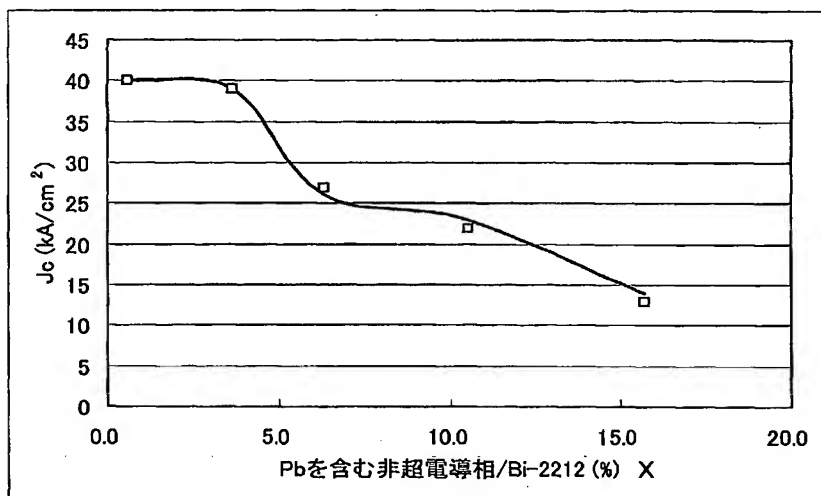
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001852 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 13/00, 12/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008668 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 綾井 直樹 (AYAI, Naoki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 14 日 (14.06.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-183474 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, [続葉有]
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(54) Title: BISMUTH OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE ROD AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ビスマス系酸化物超電導線材およびその製造方法



X...NONSUPERCONDUCTING PHASE CONTAINING Pb/Bi-2212 (%)

(57) **Abstract:** A process for producing a bismuth oxide superconducting wire rod, comprising the step of subjecting to plastic forming and heat treatment a raw material powder having a superconducting phase composed of Bi, Pb, Sr, Ca, Cu and O wherein the proportion of (Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu is about 2 : 2 : 1 : 2 and having a nonsuperconducting phase containing Pb, the proportion of (Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu being about 2 : 2 : 2 : 3 in the powder, the ratio of nonsuperconducting phase to superconducting phase being 5 wt.% or less, or a raw material powder having a superconducting phase of orthorhombic crystal wherein the proportion of (Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu is about 2 : 2 : 1 : 2, the proportion of (Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu being about 2 : 2 : 2 : 3 in the powder, so that not only is the orientation of Bi-2223 crystal improved but also the aggregation of nonsuperconducting phase is inhibited to thereby realize high-critical current density.

(57) **要約:** Bi、Pb、Sr、Ca、Cu および O からなり、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu がほぼ 2 : 2 : 1 : 2 である超電導相、および Pb を含む非超電導相を含み、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu がほぼ 2 : 2 : 2 : 3 である

[続葉有]

WO 2005/001852 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

原料粉末であり、かつ該超電導相に対する該非超電導相の比率が5重量%以下である原料粉末、または(Bi + Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 1 : 2であり、かつ斜方晶である超電導相を含み、(Bi + Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3である原料粉末に、塑性加工および熱処理を施す工程を有することにより、Bi-2223結晶の配向性を改善するとともに、非超電導相の凝集を抑制して高い臨界電流密度を得ることのできるビスマス系酸化物超電導体の製造方法を提供する。

明細書

ビスマス系酸化物超電導線材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に関する。より詳細には、 Bi 、 Pb 、 Sr 、 Ca 、 Cu および O からなり、 $(\text{Bi} + \text{Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ の組成比（モル比）がほぼ2 : 2 : 2 : 3である $\text{Bi}-2223$ 相を主相とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

10

背景技術

ビスマス系酸化物超電導線材は、高い臨界温度と臨界電流密度を有し、特に $\text{Bi}-2223$ 相を主相とする $\text{Bi}-2223$ 線材は、110 K程度の高い臨界温度を有するものとして知られている。

15 この $\text{Bi}-2223$ 線材は、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO などを粉末状にした原料粉末を、金属シース（金属管）に充填し、該金属シースに伸線加工や圧延加工などの塑性加工を施すことにより Bi 、 Pb 、 Sr 、 Ca 、 Cu および O からなるフィラメントを得た後、熱処理を行うことにより製造することができる。ここで、熱処理は、 $\text{Bi}-2223$ 相の生成や、生成した結
20 晶粒同士を強固に結合させる目的で行われる。

この $\text{Bi}-2223$ 線材の製造方法について、高い臨界電流値、高い臨界電流密度を得るための方法が種々提案されている。

例えば、特許第3074753号公報には、 $(\text{Bi} + \text{Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ の組成比（モル比）がほぼ2 : 2 : 1 : 2である $\text{Bi}-2212$ 相を主体とし
25 ながら、部分的に $\text{Bi}-2223$ 相や非超電導相を含む原料粉末を金属シース中に充填し、原料が充填された金属シースに対して、塑性加工および熱処理を施す方法が提案されている。この方法は、熱処理による $\text{Bi}-2223$ 相の生成を促進し、かつ非超電導相を微細に分散させることにより、高い臨界電流値、高い臨

界電流密度と、優れた臨界電流密度の磁場特性を得るものである。

また、特開 2002-75091 号公報では、一軸方向への圧縮加工前のフィラメント断面の短径よりも、最大粒径が小さい原料粉末を用いることを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法が記載されている。フィラメントの径に応じた最適の最大粒径を選択することにより、臨界電流値を最大限度まで高める方法である。

しかし、本発明者の検討の結果、これらの従来の方法では、以下に述べる問題があることが判明した。

例えば、特開 2002-75091 号公報などの方法に基づき、微細化して粒径を調整した原料粉末を使用しても、Bi-2223 相の生成過程で、非超電導相が凝集して粗大化し、臨界電流密度が低下する。

すなわち、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超電導体の原料粉末に含まれる構成相の中で、 $(Ca+Sr)_2PbO_4$ 、 $(Pb+Bi)_3(Sr+Ca+Bi)_5CuO_{12+\delta}$ などの Pb を含む非超電導相は、Bi-2212 や Ca-Sr-Cu-O などの他の構成相よりも熔融温度が低く、Bi-2223 相の生成過程で凝集しやすい。そこで最終製品の超電導線材中では、これらの非超電導相が凝集して粗大化した組織となるため、臨界電流密度が低下するのである。

また、塑性加工後熱処理前のフィラメントに含まれる超電導相は、必ずしも配向しておらず、フィラメントの周囲を覆うマトリックスとの界面に対して、大きな角度を持った非配向結晶が存在する。しかも、正方晶 Bi-2212 超電導相は、a-b 軸方向に結晶成長しやすく、Bi-2223 相が生成するよりも低温、短時間で a-b 軸方向に大きく結晶成長する。従って、Bi-2223 相の生成熱処理の過程で、Bi-2212 の結晶が、界面からマトリックス中へ突き出るように成長し界面の平滑度が乱れ、また方位の異なる結晶の衝突によって空間が生じフィラメント内部の密度が低下する。その結果、その後に形成される Bi-2223 相は、配向性、密度がともに低くなり、c 軸方向には結晶が大きく成長しないため、臨界電流密度が低下する。

発明の開示

そこで本発明者は、これらの問題を解決し、より高い臨界電流値、臨界電流密度を達成する酸化物超電導線材の製造方法の開発すべく鋭意検討し、本発明と完成した。

- 5 すなわち、この発明の主たる目的は、 $\text{Bi}-2223$ 結晶の配向性を改善するとともに、非超電導相の凝集を抑制して高い臨界電流密度を得ることのできるビスマス系酸化物超電導体の製造方法を提供することである。

上記の課題は、先ず、原料粉末中の $\text{Bi}-2212$ 相に対する非超電導相の比率を一定値以下とすることにより達成される。

- 10 すなわち、本発明の第一の態様は、 Bi 、 Pb 、 Sr 、 Ca 、 Cu および O からなり、 $(\text{Bi} + \text{Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ がほぼ $2 : 2 : 1 : 2$ である超電導相、および Pb を含む非超電導相を含み、かつ該超電導相に対する該非超電導相の比率が5重量%以下である原料粉末に、塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法である。

- 15 本発明者は、原料粉末中の、 $\text{Bi}-2212$ 相に対する Pb を含む非超電導相の比率が5重量%以下である場合、 $\text{Bi}-2223$ 相の生成過程での、 Pb を含む非超電導相の凝集を抑えることができることを見出した。非超電導相の凝集を抑えられる結果、非超電導相の粗大化した組織の形成も抑えられ、高い臨界電流密度が得られる。

- 20 ここで、 Pb を含む非超電導相とは、原料粉末中の非超電導相であって、かつ Pb を含むものであり、 $(\text{Ca} + \text{Sr})_2\text{PbO}_4$ 、 $(\text{Pb} + \text{Bi})_3(\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Bi})_5\text{CuO}_{12+\delta}$ などが挙げられる。なお、 Pb を含まない非超電導相としては、 $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 、 $\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ などが挙げられる。

- 25 なお、本明細書中で原料粉末とは、金属シースに充填される直前のものを言い、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO などの原料を、粉碎、混合することにより得られる。

粉碎と混合はいずれが先であってもよいし、また同時に行ってもよい。粉末を構成する粒子の径が大きいと、熱処理による $\text{Bi}-2223$ 相の生成や、生成し

た結晶粒同士の強固な結合が妨げられる傾向がある。特に、最大粒径が、後述の超電導線材中の超電導体フィラメントの径に近い大きさかそれより大きい場合、この傾向は著しくなるので、通常は、最大粒径が、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

5 本発明の第一の態様における原料粉末は、 $\text{Bi}-2212$ 相および Pb を含む非超電導相を必須の構成要素とし、それらを特定の割合で含有するものであるが、この原料粉末は、上記の粉砕、混合後、さらに所定の条件で熱処理をすることにより得ることができる。例えば、後述するように、温度範囲および酸素分圧を所定範囲とする方法によっても得ることができる。

10 本発明の第一の態様における原料粉末は、 $\text{Bi}-2212$ 相および Pb を含む非超電導相以外に、他の相、例えば $\text{Bi}-2223$ 相を少量含んでもよい。

上記のようにして得られた原料粉末は、金属シースに充填され、塑性加工および熱処理が施される。

この金属シースの材質としては、ビスマス系酸化物超電導体と反応せず、かつ
15 電気抵抗の低い金属または合金が好ましく使用される。中でも銀または銀合金が好ましい。銀合金としては、銀マンガン合金などが挙げられる。金属管の外周部に銀マンガン合金を配置し、ビスマス系酸化物超電導体に接する内周側には純銀を配置するなどの工夫がされたものなどを使用してもよい。

好ましくは、金属シースに充填される前の原料粉末に、脱ガス処理が施される
20 。脱ガス処理により、熱処理中のガスの膨張による金属シースの膨らみや、超電導体のクラックの発生などを防止することができる。脱ガス処理は、高温短時間の熱処理、例えば、 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$ で10分～1時間程度の熱処理により行われる。

原料粉末を充填した金属シースには、塑性加工が施されて、フィラメント（線
25 材）が形成される。この線材化工程は、例えば、以下のようにして行われる。

まず、原料粉末を充填した金属シースを伸線加工して、原料粉末を芯材とし、金属シースの材質で被覆されたクラッド線を得る。こうして得た複数のクラッド線を束ねて、再び金属管に挿入し、伸線加工することによって、原料粉末がフィ

ラメント状となり、多数の該フィラメントが金属シースに埋め込まれた多芯線（線材）が得られる。

このようにして得られた多芯線を、機械的に上下から加圧してテープ状にする（圧延加工）。テープのアスペクト比（テープ形状の幅／厚み）は特に限定されないが、10～30程度のものがよく用いられる。

圧延加工により得られたテープ状の線材は、テープ状の金属シース（マトリックス）中に、リボン状の原料粉末混合物フィラメントが埋め込まれたものである。このフィラメント中には、Bi-2212相などが多結晶体として存在する。

このテープ状の線材に対し熱処理が行われる。ここで言う熱処理とは、Bi-2223相生成のための熱処理であり、後述する原料粉末生成のための熱処理とは異なるものである。

この熱処理は、通常、再圧延加工を挟んで、二段階行われ（特許第2855869号公報、第1欄。SEIテクニカルレビュー、住友電気工業株式会社、2001年9月、第159号第124頁）、Bi-2223相は、第一段階の熱処理（1次熱処理）で、主に生成する。

1次熱処理後、通常、この熱処理により形成された空隙を押し潰すため、加工率の小さい再圧延が行われる。再圧延後、生成した結晶粒同士を強固に結合させることを主な目的として、2次熱処理が行われる。

上記のような、塑性加工、熱処理は、臨界電流密度を向上させるなどの目的のため、数回繰り返してもよい。例えば、1パスあたりの加工度をある程度抑えた加工を数回繰り返して、高い加工度を得る方法も採用できる。

本発明の第二の態様は、Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 1 : 2であり、かつ斜方晶である超電導相を含む原料粉末に、塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法である。

斜方晶のBi-2212相は、正方晶のBi-2212相よりも熔融温度が高く、a-b軸方向に結晶成長が遅い。従って、上記の正方晶のBi-2212相において見られた問題、すなわち、Bi-2223相生成の熱処理の過程で、B

i-2212の結晶が、界面からマトリックス中へ突き出るように成長し界面の平滑度が乱れる、方位の異なる結晶の衝突によって空間が生じフィラメント内部の密度が低下するなどの問題が低減する。その結果、その後に形成されるBi-2223相の、配向性、密度が向上し、臨界電流密度を向上させることができる

5。

本第二の態様における原料粉末は、斜方晶であるBi-2212相を構成要素とするものであるが、斜方晶は、Pbを含まない原料からは得られず、通常、Biに対してPbを10at%程度以上含む原料から得られる。

斜方晶であるBi-2212相を構成要素とする原料粉末は、Biに対してPbを10at%程度以上含む原料を用い、第一の態様について説明したものと同様な条件での粉砕、混合後、さらに所定の条件で熱処理をすることにより得ることができる。例えば、後述するように、温度範囲および酸素分圧を所定範囲とする方法によっても得ることができる。

15 本第二の態様においても、原料粉末に、塑性加工および熱処理が施されて酸化物超電導線材が得られる。

塑性加工および熱処理の条件、使用される器具、前処理の条件などは、第一の態様の場合と同じである。

上記のように、第一の態様の原料粉末、すなわちBi-2212相とPbを含む非超電導相を含み、かつBi-2212相に対する該非超電導相の比率が5重量%以下である原料粉末や、第二の態様の原料粉末、すなわち斜方晶であるBi-2212相に、Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuOなどを混合した原料粉末を、さらに所定の条件で熱処理をすることにより得ることができる。好ましい例としては、650～730℃、酸素分圧0.02気圧以下で熱処理を施す方法を挙げることができる。本発明の第三の態様は、この好ましい例に該
25 当するものであり、上記の条件で原料粉末を用いることを特徴とする製造方法である。

すなわち、本発明の第三の態様は、Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3である原料粉

末に、650～730℃、酸素分圧0.02気圧以下で熱処理を施す工程、および該熱処理後の原料粉末に、さらに塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法である。

Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3である原料粉末としては、Bi-2212相およびCa-Sr-Cu-O、 $(Ca+Sr)_2PbO_4$ 、 $(Pb+Bi)_3(Sr+Ca+Bi)_5CuO_{12+\delta}$ などの非超電導相を含むものが好ましい。このような粉末は、Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuOなどの原料を、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3となるように粉砕、混合して、適当な熱処理を施すことにより得ることができる。

このような粉末に、600～750℃、酸素分圧0.02気圧以下で、好ましくは30分～20時間程度熱処理を施すことにより、Bi-2212相とPbを含む非超電導相を含み、かつBi-2212相に対する該非超電導相の比率が5重量%以下である原料粉末を得ることができる。また、Biに対してPbを10at%程度以上含む原料を用いた場合は、Bi-2212相として斜方晶であるものを含む原料粉末を得ることができる。従って、この原料に塑性加工や熱処理を施すことにより、優れた臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線材を得ることができる。

なお、原料粉末中のBi-2212相に対するPbを含む非超電導相の比率は、脱ガス処理、塑性加工、Bi-2223相生成のための熱処理前に行われる各種熱処理の過程で増大することがある。また、斜方晶のBi-2212相もこの過程で他の晶型に変わることがある。

従って、好ましくは、Bi-2223相生成のための熱処理前の線材において、Bi-2212相とPbを含む非超電導相を含み、かつBi-2212相に対する該非超電導相の比率が5重量%以下である、または斜方晶であるBi-2212相を含むことが好ましい。

しかし、通常採用される条件で、脱ガス処理、塑性加工、Bi-2223相生成のための熱処理前に行われる各種熱処理を行う場合は、原料粉末において、本

発明の第一の態様、第二の態様に規定される条件に該当すれば、優れた臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線材を得ることができる。

なお、 $\text{Bi}-2223$ 相生成のための熱処理前の線材において、 $\text{Bi}-2212$ 相と Pb を含む非超電導相を含み、かつ $\text{Bi}-2212$ 相に対する $(\text{Ca} + \text{Sr})_2\text{PbO}_4$ の比率が5重量%以下であれば、優れた臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線材を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、 $\text{Bi}-2212$ 相に対する Pb を含む非超電導相の比率と臨界電流密度(J_c)との関係を示す図である。

図2は、 $\text{Bi}-2212$ 相が斜方晶、正方晶の場合の、熱処理温度と臨界電流密度(J_c)との関係を示す図である。

図3は、 $\text{Bi}-2212$ 相を各種酸素分圧下で熱処理した場合の、熱処理温度と臨界電流密度(J_c)との関係を示す図である。

15

発明を実施するための最良の形態

次に本発明の態様を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実験例

20 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、および CuO を、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ が1.8:0.33:1.9:2.0:3.0になるように混合した。この混合粉末を700~860℃の範囲内の温度での熱処理と、粉碎・混合を複数回繰り返すことによって、 $(\text{Bi} + \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 超電導相($\text{Bi}-2212$ 相)、 $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ 、 $(\text{Ca} + \text{Sr})_2\text{PbO}_4$ 、 $(\text{Pb} + \text{Bi})_3(\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Bi})_5\text{CuO}_{12+\delta}$ (3321相)などを含む、平均
25 粒径が2 μm 、最大粒径が10 μm 以下の原材料粉末を作製した。この粉末に、所定の酸素分圧で、所定温度で、10時間の熱処理を行ない、熱処理後、X線回折法により、リードベルト法に従って、 $\text{Bi}-2212$ 相に対する Pb を含む非

超電導相の比率を求めた。また、Bi-2212相のモジュレーションピーク（021、114など）が完全に消滅しており、なおかつ200および020のピークが分離している場合に斜方晶とした。

- 得られた原料粉末を銀パイプに充填したものを伸線加工して単芯線材を作製した。単芯線材を切断して55本束ねて銀パイプに挿入して多芯化してさらに伸線加工を行い、多芯線材を作製した。多芯線材を圧延して、幅4mm、厚さ0.2mmのテープ状に加工した。835℃、酸素分圧0.08気圧の雰囲気下で、30時間の熱処理によりBi-2223相を生成し、中間圧延を行った後に、さらに825℃、酸素分圧0.08気圧の雰囲気下で、50時間の熱処理を実施した。
- 10。得られた線材の臨界電流を、77K、自己磁場中で測定した。図1に示すように、鉛を含む非超電導相の比率が5重量%以下である場合に、約40kA/cm²の高い臨界電流密度が得られた。

また、図2に示すように、Bi-2212相が斜方晶である場合に、25kA/cm²以上の高い臨界電流密度が得られた。

- 15。また、図3に示すように、粉末に、600～750℃、酸素分圧0.02気圧以下で熱処理を施すことにより、約30kA/cm²以上の高い臨界電流密度が得られた。

産業上の利用可能性

- 20。以上説明したように本発明の製造方法により、高い臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線材を製造することができる。

請求の範囲

1. Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr :
Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 1 : 2である超電導相、およびPbを含む非超電
5 導相を含み、(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3であ
る原料粉末であり、かつ該超電導相に対する該非超電導相の比率が5重量%
以下である原料粉末に、塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特
徴とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。
- 10 2. Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr :
Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 1 : 2であり、かつ斜方晶である超電導相を含み
(Bi+Pb) : Sr : Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3である原料粉末に
、塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビスマス系酸
15 化物超電導線材の製造方法。
3. Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb) : Sr :
Ca : Cuがほぼ2 : 2 : 2 : 3である原料粉末に、600～750℃、酸
素分圧0.02気圧以下で熱処理を施す工程、および該熱処理後の原料粉末
に、さらに塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビス
20 マス系酸化物超電導線材の製造方法。
4. 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の製造方法により得られることを
特徴とするビスマス系酸化物超電導線材。

FIG. 1

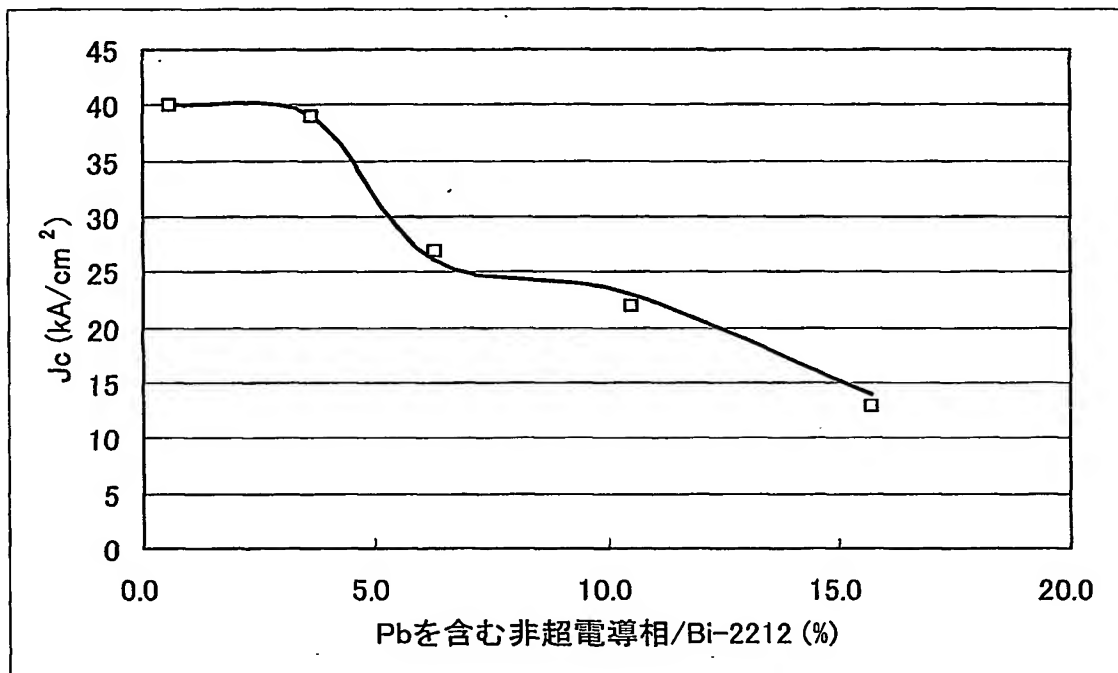


FIG. 2

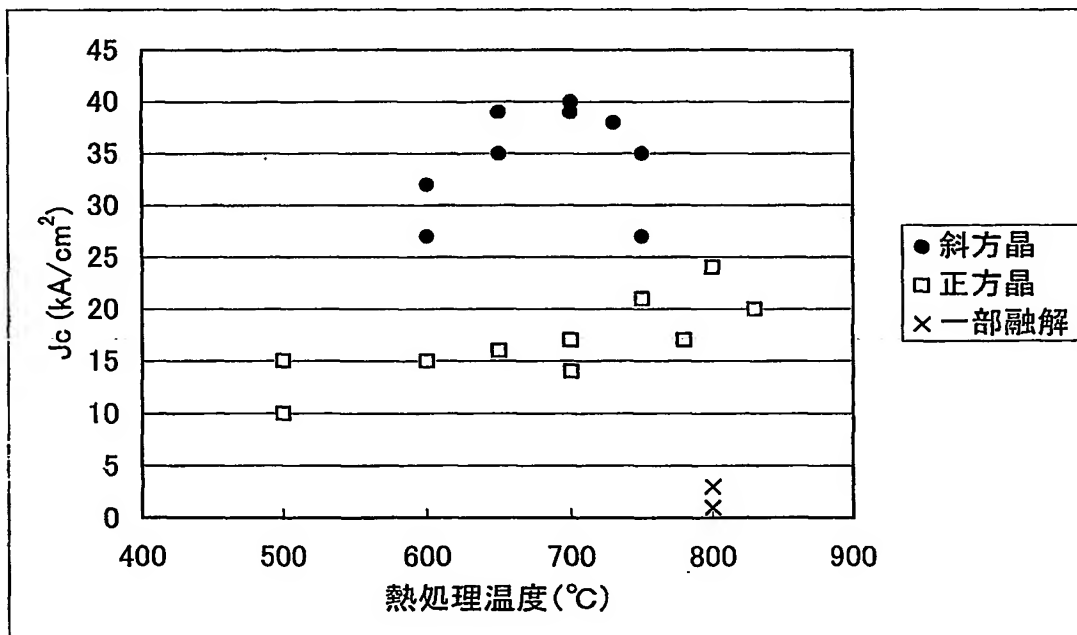
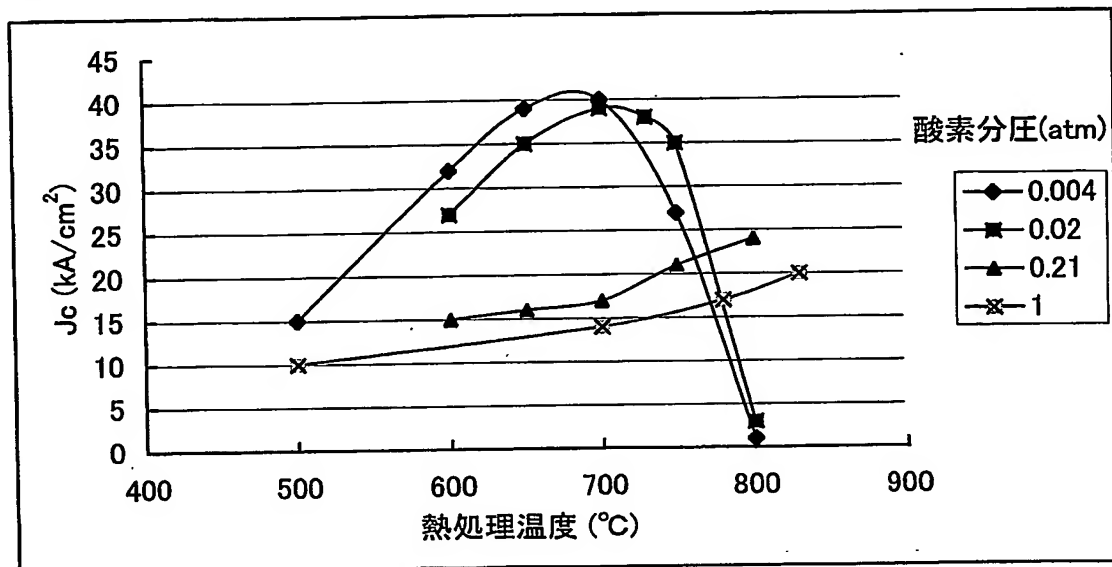


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01B13/00, H01B12/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B13/00, H01B12/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP 4-292814 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 16 October, 1992 (16.10.92), Par. Nos. [0014] to [0019] & EP 505082 A2 | 4 1-3 |
| X A | JP 3149441 B2 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Par. Nos. [0020] to [0025] & EP 496281 A2 | 4 1-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2004 (20.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP2004/008668

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 5-97440 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), Full text (Family: none) | 1-4 |
| A | JP 6-92717 A (Toshiba Corp.), 05 April, 1994 (05.04.94), Full text (Family: none) | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008668

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. In this connection, whether or not the "process for producing a bismuth oxide superconducting wire rod; characterized by comprising the step of subjecting to plastic forming and heat treatment a raw material powder composed of Bi, Pb, Sr, Ca, Cu and O wherein the proportion of (Bi+Pb) : Sr : Ca : Cu is about 2 : 2 : 2 : 3" claimed in claim 1 constitutes "special technical features" is studied. The process is not a novel feature because it is described in, (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008668

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

for example, the prior art references JP 3044732 B2 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.) 17 March, 2000 (17.03.00) [Claim 1] and JP 3074753 B2 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.) 9 June, 2000 (09.06.00) [Claim 1]. Thus, the process does not constitute "special technical features" and does not satisfy the requirement of unity of invention. Judging from the "special technical features", it appears that the claims of this international application involve three inventions consisting of those of claims 1&4, claim 2 and claim 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00 H01B12/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00 H01B12/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | J P 4-292814 A (住友電気工業株式会社) | 4 |
| A | 1992. 10. 16, 【0014】～【0019】 & E P 505082 A2 | 1-3 |
| X | J P 3149441 B2 (住友電気工業株式会社) | 4 |
| A | 2001. 01. 19, 【0020】～【0025】 & E P 496281 A2 | 1-3 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4 X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 5-97440 A (日立化成工業株式会社) 1993.04.20, 全文 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | JP 6-92717 A (株式会社東芝) 1994.04.05, 全文 (ファミリーなし) | 1-4 |

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。そこで、請求の範囲1の「Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなり、(Bi+Pb):Sr:Ca:Cuがほぼ2:2:2:3である原料粉末に、塑性加工および熱処理を施す工程を有することを特徴とするビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。」が「特別な技術的特徴」となり得るか検討すると、先行技術文献であるJP 3044732 B2 (住友電気工業株式会社) 2000.03.17の【請求項1】、JP 3074753 B2 (住友電気工業株式会社) 2000.06.09の【請求項1】等に記載されており、新規な特徴ではないから「特別な技術的特徴」とはなり得ず、発明の単一性の要件を満たさないことになる。そして「特別な技術的特徴」から判断して、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1と4、2、3に区分される3つの発明が記載されていると認める。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

Best Available Copy

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。